

**WEST**[Generate Collection](#)[Print](#)**Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.**☐ 1. Document ID: WO 9730132 A1

L7: Entry 1 of 2

File: EPAB

Aug 21, 1997

PUB-NO: WO009730132A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9730132 A1

TITLE: HEAT-SENSITIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AND HEAT-SENSITIVE  
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

PUBN-DATE: August 21, 1997

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIRAISHI, KINYA	JP
SATO, KEIICHI	JP
KAMEYAMA, MAKOTO	JP
IIDA, HIROYUKI	JP
KIKUCHI, AKIRA	JP
YAMAMOTO, MASAOKO	JP

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYO INK MFG CO	JP
SHIRAISHI KINYA	JP
SATO KEIICHI	JP
KAMEYAMA MAKOTO	JP
IIDA HIROYUKI	JP
KIKUCHI AKIRA	JP
YAMAMOTO MASAOKO	JP

APPL-NO: JP09600341

APPL-DATE: February 16, 1996

PRIORITY-DATA: JP09600341W (February 16, 1996)

INT-CL (IPC): C09 J 201/00; C09 J 163/00; C09 J 7/02

EUR-CL (EPC): C09J201/00; C09J163/00

## ABSTRACT:

A heat-sensitive pressure-sensitive adhesive and a heat-sensitive pressure-sensitive adhesive tape which are excellent in pressure-sensitive adhesiveness and bond strength and resistances to water and moisture. This adhesive comprises (A) 100 pts. by wt. of a thermoplastic resin, (B) 10 to 200 pts. by wt. of a tackifier, (C) 50 to 500 pts. by wt. of a solid plasticizer, (D) an epoxy compound and (E) a thermohardening agent; and the adhesive sheet is produced by applying the adhesive on a support.

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KWIC
Draw	Desc	Image									

☐ 2. Document ID: WO 9730132 A1

L7: Entry 2 of 2

File: DWPI

Aug 21, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-425017

DERWENT-WEEK: 199739

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat-sensitive adhesive used particularly for labelling glass and plastic bottles - comprises thermoplastic resin, tackifier, solid plasticiser, epoxy compound and thermal-hardening agent, and has improved pressure-sensitive adhesiveness

INVENTOR: IIDA, H; KAMEYAMA, M ; KIKUCHI, A ; SATO, K ; SHIRAISHI, K ; YAMAMOTO, M

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYO INK MFG CO LTD

TOXW

PRIORITY-DATA: 1996WO-JP00341 (February 16, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
WO 9730132 A1	August 21, 1997	J	020	C09J201/00

DESIGNATED-STATES: US AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

CITED-DOCUMENTS: DE 3342307; JP 4209686 ; JP60120776 ; JP 6153378 ; JP 6212139 ; JP 6264881 ; US 4522965

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
WO 9730132A1	February 16, 1996	1996WO-JP00341	

INT-CL (IPC): C09 J 7/02; C09 J 163/00; C09 J 201/00

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 9730132A

BASIC-ABSTRACT:

A heat-sensitive adhesive comprises 100 pts.wt. thermoplastic resin (A), 10-200 pts.wt. tackifier (B), 50-500 pts.wt. solid plasticiser (C), epoxy compound (D) and thermal-hardening agent (D).

Preferably the epoxy compound (D) is a liquid at ambient temperature, and amount of which is 1-50, particularly 20-200, pts.wt., w.r.t. to 100 pts.wt. thermoplastic resin (A), which can be: 1 selected from compounds of the glycidyl ethers, or bisphenol-type epoxy resin and cresol novolak-type epoxy resin, preferably, the thermal-hardening agent (E) is amine. The thermoplastic resin (A) is a resin selected from 1 or (1) a polymer P1 formed from some of the carboxyl group-containing monomer, styrene monomer and (meth)acrylic ester monomer; and (2) a mixture of the copolymer P1 and a monopolymer that contains no carboxyl groups in its monomer. The carboxyl group-containing monomer can be selected from at least one of (meth)acrylic acid, itaconic acid and (meth)acrylic acid beta -carboxyethyl ester.

USE - The adhesive is used to produce heat-sensitive pressure-sensitive adhesive sheets/tapes (claimed) which are particularly useful for labelling glass and plastic containers such as bottles.

ADVANTAGE - Adhesive sheets made with the adhesive have excellent pressure-sensitive adhesiveness, bond strength and resistance to water as well as moisture, compared to those obtained from the old water-dispersed adhesive.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HEAT SENSITIVE ADHESIVE LABEL GLASS PLASTIC BOTTLE COMPRISE  
THERMOPLASTIC RESIN TACKIFIER SOLID PLASTICISED POLYEPOXIDE COMPOUND THERMAL HARDEN  
AGENT IMPROVE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE

DERWENT-CLASS: A14 A21 A81 G03

CPI-CODES: A05-A01E3; A08-M05; A12-A05; G03-B02; G03-B02E2;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; G0339\*R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D63 F41 F89  
G0373 G0340 G0339 D58 D60 F36 F35 D86 D11 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19  
D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; G0022\*R D01 D51 D53 D60 F35\*R ; R00446 G0282 G0271  
G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35 ; R00460 G0306 G0271 G0260  
G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35 ; R00654 G0760 G0022 D01 D12 D10  
D51 D53 D58 D60 D85 F37 F35 E00 E03 ; G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26  
D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11 D60 F36 F35 D87 ; H0000 ; H0022 H0011 ; H0033 H0011 ;  
H0317 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1514  
S1456 ; S9999 S1025 S1014 ; P1741 ; P0088 ; P0099 ; P1752 Polymer Index [1.2] 018 ;  
ND01 ; Q9999 Q6644\*R ; Q9999 Q6677 Q6644 ; Q9999 Q6633 ; K9676\*R ; K9712 K9676 ;  
K9483\*R ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; B9999 B4706\*R B4568 ;  
B9999 B4717 B4706 B4568 ; B9999 B5345 B5276 ; K9574 K9483 ; K9529 K9483 ; Q9999  
Q7783 ; N9999 N6257 ; ND04 ; N9999 N6155 ; K9745\*R Polymer Index [1.3] 018 ; B9999  
B4751 B4740 Polymer Index [1.4] 018 ; D01 D11 D10 D50 D84 F08 F07 F27 F26 F07\*R ;  
A999 A146 Polymer Index [1.5] 018 ; A999 A157\*R ; S9999 S1376 Polymer Index [1.6]  
018 ; R04926 G3123 D01 D14 D13 D19 D18 D33 D50 D63 D76 D94 F41 F90 E00 E19 ; A999  
A384 Polymer Index [1.7] 018 ; A999 A680 ; S9999 S1025 S1014 Polymer Index [2.1] 018  
; R24027\*R P0599 D01 D60 F35 ; A999 A782 ; A999 A680 ; S9999 S1025 S1014 Polymer  
Index [2.2] 018 ; D23 D22 D73 D42 ; A999 A782 ; A999 A157\*R ; S9999 S1376 ; P0464\*R  
D01 D22 D42 F47 Polymer Index [2.3] 018 ; G1150\*R G1149 G1092 D01 D18 D76 F32 F30 ;  
A999 A782 ; A999 A157\*R ; S9999 S1376 ; P0464\*R D01 D22 D42 F47 ; H0011\*R Polymer  
Index [2.4] 018 ; G1116\*R G1105 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D87 F31 F30 ;  
A999 A782 ; A999 A157\*R ; S9999 S1376 ; P0497 P0464 P0226 P0282 M2175 D01 D18 ;  
H0011\*R Polymer Index [2.5] 018 ; G1570\*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69  
D73 D83 F47 7A ; R00113 G1070 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F29 F26 ; A999 A782 ; A999  
A157\*R ; S9999 S1376 ; H0022 H0011 ; P0464\*R D01 D22 D42 F47 Polymer Index [3.1] 018  
; P0000 Polymer Index [3.2] 018 ; N9999 N6257 ; Q9999 Q8399\*R Q8366 ; Q9999 Q8435  
Q8399 Q8366 ; K9676\*R ; K9712 K9676 ; K9574 K9483 Polymer Index [4.1] 018 ; G0760\*R  
G0022 D01 D51 D53 E00 E01 D59 ; H0000 ; H0011\*R ; S9999 S1514 S1456 Polymer Index  
[4.2] 018 ; ND01 ; Q9999 Q6644\*R ; Q9999 Q6677 Q6644 ; Q9999 Q6633 ; K9676\*R ; K9712  
K9676 ; K9483\*R ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; B9999 B4706\*R  
B4568 ; B9999 B4717 B4706 B4568 ; B9999 B5345 B5276 ; K9574 K9483 ; K9529 K9483 ;  
Q9999 Q7783 ; N9999 N6257 ; ND04 ; N9999 N6155 ; K9745\*R Polymer Index [4.3] 018 ;  
A999 A157\*R ; S9999 S1376 Polymer Index [4.4] 018 ; D01 D11 D10 D50 D84 F08 F07 F27  
F26 F07\*R ; A999 A146 Polymer Index [4.5] 018 ; R04926 G3123 D01 D14 D13 D19 D18 D33  
D50 D63 D76 D94 F41 F90 E00 E19 ; A999 A384 Polymer Index [4.6] 018 ; A999 A680 ;  
S9999 S1025 S1014

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-136060

Full	Title	Citation	Frñht	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw	Desc	Image							

KMCD

Generate Collection

Print

Terms

Documents

wo-9730132-\$.did.

2

Display Format: FULL

Change Format

PTO 03-0167

CY=WO DATE=19970821 KIND=A1  
PN=97-30132

HEAT-SENSITIVE ADHESIVE AND HEAT-SENSITIVE SHEET  
[Kan'netsusei Nen'chakuzai Oyobi Kan'netsusei Nen'chaku Shito]

Kinya Shiraishi, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D. C.                      October 2002

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	WO97/30132
DOCUMENT KIND	(12):	A1
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19970821
APPLICATION NUMBER	(21):	PCT/JP96/00341
APPLICATION DATE	(22):	19960216
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C09J 201/00, 163/00, 7/02
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTORS	(72):	SHIRAISHI, KIN'YA; SATO KEIICHI; KAMEYAMA, MAKOTO; IIDA, HIROYUKI; KIKUCHI, AKIRA; YAMAMOTO, MASAKO
APPLICANT	(71):	TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.
TITLE	(54):	HEAT-SENSITIVE ADHESIVE AND HEAT-SENSITIVE ADHESIVE SHEET
FOREIGN TITLE	[54A]:	Kan'netsusei Nen'chakuzai Oyobi Kan'netsusei Nen'chaku Shito

## HEAT-SENSITIVE ADHESIVE AND HEAT-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

**Technical Field**

The present invention pertains to a heat-sensitive adhesive that is not tacky at room temperature but becomes tacky when heated and that sustains the tackiness for a while even if the heat source is removed after it has exhibited tackiness and also pertains to a heat-sensitive adhesive sheet.

**Prior Art**

Conventional heat-sensitive adhesives are mostly used as a water-dispersion type, as seen typically in the case of known delayed-tack adhesives. As described, for example, in "Adhesion Handbook" (The 12<sup>th</sup> edition, 1980, published by the Polymer Publication Association), their basic components are thermoplastic resins, solid plasticizers, and tackifiers, and these adhesives are used in the form of emulsions or aqueous dispersions.

Each component has the following function. That is, thermoplastic resins become the source of tackiness and adhesion strength, and solid plasticizers melt when heated to a temperature above their melting point and swell the resins or soften them, thereby causing adhesives to exhibit tackiness. Tackifiers increase tackiness, thus contributing to the improvement of practical-utilization characteristics.

---

\*Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

The aforesaid heat-sensitive adhesives are generally applied to paper, such as bond paper, coat paper, art paper, vapor-deposition paper, etc., or to plastic substrates, such as PET films, etc., and the obtained heat-sensitive adhesive sheets are used as labels, etc., to be stuck onto metal, glass, or plastic containers.

Water-dispersion-type delayed-tack adhesives do not contain organic solvents in their systems and require no release liner; thus, they are advantageous from the viewpoint of environmental contamination, human health, resource conservation, etc., but they have inevitable weakness in that, because they are water-based, they cannot avoid adverse effects of various kinds of activators, etc. In other words, because they have various inferior properties, including inferior water resistance, moisture resistance, etc., compared with the adhesives of the solvent-based type, their applications are limited.

In recent years, various kinds of containers including glass bottles are being recycled, and the labels used for returnable (reclaimed/reused) glass bottles particularly must exhibit water resistance and moisture resistance during storage in refrigerators and a peeling property, etc., during weak-alkali washing that is carried out after the bottles are reclaimed. When the prior-art heat-sensitive adhesives are used, it is difficult to meet these requirements. /2

## **Disclosure of the Invention**

The present invention was achieved to solve the aforesaid problems, and its objective is to provide a heat-sensitive adhesive and heat-sensitive adhesive sheet that have excellent water resistance, moisture resistance, and tackiness and also that can be peeled off easily with weak alkali.

The present invention provides a heat-sensitive adhesive that is characterized by containing 10 to 200 parts by weight of a tackifier (B) and 50 to 500 parts by weight of a solid plasticizer (C) per 100 parts by weight of a thermoplastic resin (A) as well as a compound having epoxy groups (D) and a thermosetting agent (E) and also provides a heat-sensitive sheet prepared by applying the aforesaid heat-sensitive adhesive onto a substrate.

## **Best Mode of Implementing the Invention**

Some examples of the thermoplastic resin (A) include (meth)acrylic acid ester, styrene-(meth)acrylic acid ester, styrene-butadiene, ethylene-vinyl acetate, vinyl acetate, vinyl acetate-(meth)acrylic acid ester, ethylene-vinyl chloride, ethylene-(meth)acrylic acid ester, ethylene-(meth)acrylic acid, butadiene, urethane, styrene-isoprene, etc., polymers.

In addition, copolymers that contain other monomer units that are copolymerizable with the monomer units that compose these polymers can also be used. The other monomers here include carboxyl-group-containing monomers, such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid,  $\beta$ -carboxyethyl (meth)acrylate, etc.; amide-group-containing monomers, such as acrylamide,



methacrylamide, N-methylol acrylamide, etc.; hydroxyl-group-containing monomers, such as hydroxyethyl (meth)acrylate, etc.; and monomers having epoxy groups, amino group, etc., as well as acrylonitrile, vinyl toluene,  $\alpha$ -methyl styrene, diallyl phthalate, etc.

The thermoplastic resin (A) used in the present invention is preferably a minimum of one resin selected from a group consisting of (1) copolymers ( $P^1$ ) that have, at a minimum, a carboxyl-group-containing monomer unit, styrene monomer unit, and (meth)acrylic acid ester monomer unit and of (2) mixtures of said copolymers ( $P^1$ ) and homopolymers ( $P^2$ ) of monomers that do not contain carboxyl groups. /3

The carboxyl-group-containing monomer is preferably a minimum of one kind of monomer selected from a group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, and  $\beta$ -carboxyethyl (meth)acrylate. Some examples of the monomer that does not contain carboxyl groups include styrene, vinyl acetate, etc.

Copolymers  $P^1$  and mixtures of copolymers  $P^1$  and homopolymers  $P^2$  are suitably used for the following reasons. The introduction of carboxyl groups improves the contact with the glass surface, and the formation of a three-dimensional structure by the crosslinking with an epoxy-group-containing compound can be expected, thereby greatly contributing to the tackiness, adhesion, water resistance, and moisture resistance of the resulting adhesive. Furthermore, they contribute to the peeling property of labels in alkali washing.

In addition to the presence or absence of carboxyl groups, there are some cases in which the monomer compositions may affect water resistance. If water resistance is important, the use of styrene is especially desirable.

In order to obtain intended water resistance and alkali peelability, the acid value (carboxyl group content) of the thermoplastic resin as a whole should be in the range of 5 to 150 mg KOH/g, preferably 5 to 70 mg KOH/g. If the acid value is less than 5 mg KOH/g, satisfactory water resistance and moisture resistance cannot be obtained, and an acid value exceeding 150 mg KOH/g is impractical because it causes problems in the stability of the coating solution and coated sheet. As the carboxyl-group-containing monomer, one kind or a combination of two or more kinds may be used within the aforesaid range. It is particularly desirable to use itaconic acid or  $\beta$ -carboxyethyl acrylate. Incidentally, the acid value of a resin may be determined by a conventional titration method specified in the Japanese Industrial Standards as well as by potentiometric titration or by mathematic calculation.

The glass transition temperature of the thermoplastic resin as a whole is suitably in the range of  $-5^{\circ}\text{C}$  to  $50^{\circ}\text{C}$ , preferably in the range of  $0^{\circ}\text{C}$  or higher to  $40^{\circ}\text{C}$  or lower. A temperature below  $-5^{\circ}\text{C}$  causes blocking to occur easily, whereas a temperature exceeding  $50^{\circ}\text{C}$  deteriorates the film-forming property; thus, these temperatures are not desirable from the viewpoint of practical utilization.

In the case of using a mixture of homopolymers as the thermoplastic resin, it is desirable for the approximate value calculated from the glass transition temperature of each homopolymer based on the weight ratio or for the value obtained by actually conducting a thermal analysis of the mixture to be within the aforesaid range. /4

The aforesaid copolymers P<sup>1</sup>, which have a minimum of a carboxyl-group-containing monomer unit, styrene monomer unit, and (meth)acrylic acid ester monomer unit, or homopolymers P<sup>2</sup> of monomers that do not contain carboxyl groups are preferably obtained by the emulsion polymerization of constituent monomers conducted in the presence of an ethylenic unsaturated surfactant, that is, in the presence of a reactive surfactant having a double bond in the molecule. Reactive surfactants are readily taken into micelles during polymerization, and they also copolymerize with coexisting monomers and are readily incorporated into the polymer chains. Consequently, adverse effects of the non-reacted surfactant on the physical properties can be prevented, thereby making it possible to obtain a resin with excellent water resistance and moisture resistance.

Some examples of reactive surfactants include "Ratemul S-180" produced by the Kao Corporation, "Eleminol JS-2" produced by the Sanyo Chemical Industries, "Antox MS-60" manufactured by the Nippon Emulsifier Co., "Aquaron HS-10" and "Aquaron RN-20" manufactured by the Daiichi Kogyo Seiyaku Co., "Adekaria Soap NE-10" and "Adekaria Soap SE-10N" produced by Asahi Denka Kogyo Co., and the like, but

this list is not all-inclusive. In the emulsion polymerization, the aforesaid reactive surfactants may be used singly or in combination of two or more. In addition to these reactive surfactants, common anionic, cationic, or nonionic surfactants may also be used in combination to the extent that they do not adversely affect water resistance and moisture resistance.

The quantity of the reactive surfactant used here is 0.05 to 10 %, preferably 0.1 to 5 %, by weight per 100 parts by weight of the monomer mixture.

For the purpose of improving the tackiness of the adhesive, the tackifier (B) is used in the range of 10 to 200 parts by weight to 100 parts by weight of the thermoplastic resin (A). If less than 10 parts by weight are used, tackiness and adhesion strength decrease, while the use of more than 200 parts by weight causes blocking to readily occur. Some examples of known tackifiers rosin derivatives, such as polymerized rosin, hydrogenated rosin, and glycerol ester, pentaerythritol ester, etc.; polyterpene-based resins, such as phenol-modified terpene resin, etc.; aliphatic hydrocarbon-based resins (C5 petroleum resins); and aromatic hydrocarbon-based resins (C9 resins) and hydrogenated products thereof as well as alkylphenol resins, alkylated polystyrene resins, etc. However, when the blocking property is taken into 15 consideration, those whose softening temperature is 80° C or higher are preferred.

The solid plasticizer (C) is used in the range of 50 to 500 parts, preferably 70 to 400 parts, by weight per 100 parts by

weight of the thermoplastic resin (A). If less than 50 parts by weight is used, the plasticizing effect decreases, and sufficient tackiness and adhesion strength cannot be obtained. The use of more than 500 parts by weight causes chalking (a powder-forming phenomenon of the solid plasticizer) to readily occur. Some examples of the solid plasticizer include diphenyl phthalate, dihexyl phthalate, dicyclohexyl phthalate, dihydroabiethyl phthalate, dimethyl isophthalate, dimethyl terephthalate, dibenzyl terephthalate, p-hydroxy methylbenzoate, p-hydroxy n-propylbenzoate, sucrose benzoate, ethylene glycol dibenzoate, trimethylol ethane tribenzoate, glyceride tribenzoate, pentaerythritol tetrabenzoate, sucrose octaacetate, monomethyl itaconate, dimethyl itaconate, N-cyclohexyl-p-toluene sulfonic acid amide, tricyclohexyl citrate, triphenyl phosphate, etc. These solid plasticizers may be used singly or in combination of two or more, but it is preferable to employ dicyclohexyl phthalate, which is highly versatile.

The compound (D) having epoxy groups plays an important role in substantially improving various properties, such as the tackiness, adhesion strength, water resistance, moisture resistance, etc., of the adhesive. It can be either a solid or a liquid (in a liquid form), and, if it is in a liquid form at room temperature (25° C), it is preferably used in the range of 1 to 50 parts by weight per 100 parts by weight of the thermoplastic resin (A). If more than 50 parts by weight are used, problems, such as a decrease in the stability of the coating solution, etc., occur. On

the other hand, if it is solid at room temperature, an amount in the range of 20 to 200 parts by weight is suitable. An amount less than 20 parts by weight does not yield the effect of improving physical properties, and an amount exceeding 200 parts by weight makes it difficult to obtain the plasticizing effect at the time of heat activation, thereby deteriorating workability, etc.

Some examples of the epoxy-group-containing compound that is a liquid or in a liquid form at room temperature include glycidyl ethers, such as allyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether, etc.; alkylene oxides, such as styrene oxide, propylene oxide, etc.; glycidyl esters, such as phthalic acid glycidyl ester, etc.; glycidyl amines, such as N,N-diglycidyl aniline, tetraglycidyl diaminodiphenyl methane, etc.; glycidyl acrylate; glycidyl methacrylate; etc.

Those that are solid or that assume a solid form depending on the size of the molecular weight include triglycidyl isocyanurate, hydantoin epoxy resin, hydroquinone glycidyl ether, bisphenol-S epoxy resin, glycidyl phthalimide, biphenyl epoxy resin, cresol novolac epoxy resin, (hydrogenated) bisphenol-A epoxy resin, (hydrogenated) bisphenol-F epoxy resin, brominated bisphenol-A epoxy resin, phenol novolac epoxy resin, etc. 16

These epoxy compounds, regardless of whether they are liquid or solid, can also be used singly or in combination of two or more within the aforesaid range. Particularly desirable among them are glycidyl ethers, such as glycerol triglycidyl ether, (poly)ethylene glycol diglycidyl ether, (poly)propylene glycol diglycidyl ether,

trimethylol propane triglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, etc., bisphenol-A epoxy resin, triglycidyl isocyanurate, cresol novolac epoxy resin, and phenol novolac epoxy resin.

The thermosetting agent (E) is essential for improving the physical properties of the adhesive. As the thermosetting agent are used previously known agents—for example, those described in pages 606 to 655 of "Crosslinking Agent Handbook" (1981, published by Taiseisha) and those found in pages 164 to 263 of "New Epoxy Resins" (1985, published by Shokodo), but the present invention is not limited to these. Of these, especially amines, particularly those having hydrophilicity, like 2-dimethyl aminoethanol, etc., are preferable because of excellent workability. These can be used irrespective of whether they are in a solid or liquid form, and the quantity to be used is preferably 1 to 50 parts by weight to 100 parts by weight of the thermoplastic resin (A).

The aforesaid thermosetting resins can be used singly or in combination of two or more kinds and also can be used in combination with thermosetting promoters, some examples of which include acetylacetone metal salts, such as zinc acetyl acetate, iron acetylacetate, etc.; enamine; tin octylate; quaternary phosphonium salt; triphenyl phosphine; 1,8-diaza-bicyclo-(5,4,0)-undecene 7 and 2-ethylhexanoic acid salt and phenol salt thereof; 17 triethanol amine borate, etc.

In addition to the aforesaid components (A) to (E), the heat-sensitive adhesive of the present invention can incorporate other additives (F), if necessary, for the purpose of improving the

physical properties, workability, processability, etc.

Some examples of other additives that are used for the purpose of preventing blocking or controlling adhesion strength include inorganic fillers, such as titanium oxide, alumina, alumina sol, kaolin, colloidal silica, talc, mica, etc., and organic substances, such as paraffin, wax, fats and oils, etc. Various kinds of dispersants, defoaming agents, thickener, etc., may also be used.

The heat-sensitive adhesive of the present invention is formulated by pulverizing and dispersing the aforesaid solid plasticizer (C) and, if necessary, the solid epoxy resin (D) and other additives (F) with water, etc., by means of dispersion, kneading, etc., such as a ball mill, attritor, sand mill, etc., and subsequently by adding the thermoplastic resin (A), tackifier (B), epoxy resin (D), and, if necessary, other additives and mixing/stirring the mixture. The obtained heat-sensitive adhesive is applied onto substrates by a conventional method, such as hot-melt coating, bar coating, applicator coating, roll coating, brush application, etc., and dried with hot air, far-infrared rays, etc., as necessary, thereby obtaining heat-sensitive adhesive sheets.

#### **Working Examples**

The following presents some working examples to explain the present invention in further detail, but these examples do not place any restriction on the present invention. In the working examples, "parts" means "parts by weight," and "%" means "% by weight."



[Working Examples 1 to 10 and Comparative Examples 1 to 7]

As a first step, according to the formulas shown in Table 2, a solid plasticizer (C), a solution of maleic acid-based resin (F), and water were placed in a ball mill and pulverized/ dispersed for 24 hours. Next, a thermoplastic resin (A), tackifier (B), epoxy compound (D), and thermosetting agent (E) were added to the above and mixed/stirred for 5 minutes by a dispersion mill, thereby formulating an adhesive. With respect to the acrylic resin emulsions, each composition shown in Table 1 was subjected to conventional emulsion polymerization at 70° C in a nitrogen ambience, thereby obtaining an emulsion having a solid content of 50 %. "Emal 10" in the table is sodium laurylsulfate manufactured /8 by the Kao Corporation, and "HS-10" is a reactive surfactant manufactured by the Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.

An obtained adhesive was applied to the back of one-side art paper so as to set the quantity of the coating after drying to 15 g/m<sup>2</sup> and was subsequently dried at 45° C for 30 seconds, thereby obtaining an adhesive sheet. After the drying, there was no tackiness observed on the sheet at room temperature. Each sheet thus obtained was tested for 180°-angle peel adhesion, retention, water resistance, alkali washing property, and blocking property according to the methods described later. The results are shown in Table 2.

TABLE 1 Monomer Compositions of Thermoplastic Resins  
(Acrylic Resin Emulsions)

Resin No.	Compositional Ratio (Parts by Weight)							
Monomer	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
Styrene	50	50	50	-	50	50	-	50
Methyl methacrylate	-	-	10	10	9	9	-	5
Ethyl acrylate	-	-	-	40	-	-	-	-
n-butyl acrylate	30	30	-	40	-	-	-	-
2-ethylhexyl acrylate	10	10	40	-	38	38	-	35
Acrylonitrile	5	5	-	5	-	-	-	-
Vinyl acetate	-	-	-	-	-	-	100	-
Methacrylic acid	5	5	-	5	-	-	-	10
Itaconic acid	-	-	-	-	3	-	-	-
$\beta$ -carboxyethyl acrylate	-	-	-	-	-	3	-	-
Acid value (mgKOH/g, calculated value)	33	33	0	33	26	12	0	65
Glass transition temperature ( $^{\circ}$ C, approximate value)	22	22	21	-19	32	32	30	35
Surfactant	Emal 10	HS-10	HS-10	HS-10	HS-10	HS-10	HS-10	HS-10

TABLE 2: ADHESIVE COMPOSITIONS AND PHYSICAL PROPERTY EVALUATION RESULTS

19

表2 粘着剤の組成および物性評価結果

		(a) 番号										(b) 実数値										(c) 比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7			
(d) 粘着剤の組成	(A) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン										200										200									
	(B) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン										200										200									
	(C) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (B)										200										200									
	(D) 熱可塑性樹脂	*4) マレイン酸系樹脂溶液 (B)										200										200									
	(E) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン (C)										200										200									
	(F) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン (C)										200										200									
	(G) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (D)										200										200									
	(H) 熱可塑性樹脂	*4) マレイン酸系樹脂溶液 (D)										200										200									
	(I) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン (E)										200										200									
	(J) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン (E)										200										200									
(e) 物理特性評価結果	(K) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (F)										200										200									
	(L) 熱可塑性樹脂	*4) マレイン酸系樹脂溶液 (F)										200										200									
	(M) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン (G)										200										200									
	(N) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン (G)										200										200									
	(O) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (H)										200										200									
	(P) 熱可塑性樹脂	*4) マレイン酸系樹脂溶液 (H)										200										200									
	(Q) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン (I)										200										200									
	(R) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン (I)										200										200									
	(S) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (J)										200										200									
	(T) 熱可塑性樹脂	*4) マレイン酸系樹脂溶液 (J)										200										200									
(f) 物理特性評価結果	(U) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン (K)										200										200									
	(V) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン (K)										200										200									
	(W) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (L)										200										200									
	(X) 熱可塑性樹脂	*4) マレイン酸系樹脂溶液 (L)										200										200									
	(Y) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン (M)										200										200									
	(Z) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン (M)										200										200									
	(AA) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (N)										200										200									
	(AB) 熱可塑性樹脂	*4) マレイン酸系樹脂溶液 (N)										200										200									
	(AC) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン (O)										200										200									
	(AD) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン (O)										200										200									
	(AE) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (P)										200										200									
(g) 物理特性評価結果	(AF) 熱可塑性樹脂	*4) マレイン酸系樹脂溶液 (P)										200										200									
	(AG) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン (Q)										200										200									
	(AH) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン (Q)										200										200									
	(AI) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (R)										200										200									
	(AJ) 熱可塑性樹脂	*4) マレイン酸系樹脂溶液 (R)										200										200									
	(AK) 熱可塑性樹脂	*1) SB系樹脂エマルジョン (S)										200										200									
	(AL) 熱可塑性樹脂	*2) EVA系樹脂エマルジョン (S)										200										200									
	(AM) 熱可塑性樹脂	*3) アクリル系樹脂エマルジョン (T)																													

Key: A) thermoplastic resin; B) tackifier; C) solid plasticizer; D) epoxy compound; E) thermosetting agent; F) other additives; \*1) SB resin emulsion; \*2) EVA resin emulsion; \*3) acrylic resin emulsion; \*4) maleic acid-based resin solution; a) number; b) working examples; c) comparative examples; d) adhesive composition (parts); e) physical property evaluation results; f) rosin ester emulsion;

g) dicyclohexyl phthalate; h) liquid; i) glycerol triglycidyl ether; j) propylene glycol diglycidyl ether; k) phthalic acid diglycidyl ether; l) solid; m) bisphenol-A epoxy resin; n) cresol novolac epoxy resin; o) 2-dimethyl amino ethanol; p) modified amine (amine adduct); q) dicyanodiamide; r) water; s) adhesion strength; t) retention; u) water resistance; v) alkali washing property; w) blocking; x) adherend: stainless; y) adherend: glass.

(Adhesion Strength)

/10

After an adhesive sheet was heated at 120° C for 25 seconds and became tacky, the adhesive sheet was immediately stuck to a stainless steel plate or glass plate, and the adhesion strength was determined by 180°-angle peeling according to JIS K-6848. The results were evaluated according to the following criteria.

- ◎ 1000 g/25 mm or more
- 700 g/25 mm or more to less than 1000 g/25 mm
- △ 400 g/25 mm or more to less than 700 /25 mm
- × Less than 400 g/25 mm

(Retention)

After a sheet was made tacky in the same manner as in the case of the adhesion strength test, the adhesive sheet was immediately stuck to a stainless steel plate or glass plate, and a creep test was carried out according to JIS K-6848, and the results were evaluated according to the following criteria.

- ◎ 5000 seconds or longer
- 3000 seconds or longer to less than 5000 seconds
- △ 1000 seconds or longer to less than 3000 seconds
- × Less than 1000 seconds

(Water Resistance)

A 25 x 100 mm adhesive sheet that was made tacky in the same manner as in the adhesion strength test was immediately applied to a glass plate and left standing for 24 hours, after which the glass plate was immersed in a 25° C constant-temperature water tank. Forty-eight hours later, the adhering condition of the adhesive sheet was observed and evaluated according to the following criteria.

- ◎ Less than 10 % of the area of the attached adhesive sheet had peeled.
- 10 % or more to less than 30 % of the area of the attached adhesive sheet had peeled.
- △ 30 % or more to less than 60 % of the area of the attached adhesive sheet had peeled.
- × More than 60 % of the area of the attached adhesive sheet had peeled.

(Alkali Washing Property)

A 25 x 100 mm adhesive sheet that was made tacky in the same manner as in the adhesion strength test was immediately applied to a glass plate and left standing for 24 hours, after which the plate was immersed in a 3 % aqueous solution of sodium hydroxide at 70 ° C, and the time required for the sheet to peel off was measured. The results are evaluated according to the following criteria.

- ◎ Peeled within 5 minutes
- Peeled in 5 minutes or longer to less than 10 minutes /11
- △ Peeled in 10 minutes or longer to less than 20 minutes

× Required longer than 20 minutes

(Blocking Property)

To an adhesive sheet was applied a 500 g/cm<sup>2</sup> load, and the sheet was left standing for 1 hour in a 55° C ambience. Thereafter, the degree of adhesion was evaluated according to the following criteria.

- 5 No resistance was felt when the sheet was peeled.
- 4 Slight noise was heard when the sheet was peeled.
- 3 Continuous noise was heard when the sheet was peeled.
- 2 The sheet tore when it was peeled.
- 1 The sheet could not be peeled off.

The following is additional explanation about Table 2.

- \*1) Styrene-butadiene copolymer, solid content: 50 %
- \*2) Ethylene-vinyl acetate copolymer, solid content: 50 %
- \*3) Refer to Table 1, solid content: 50 % each.
- \*4) Solid content: 50 %
- \*5) Solid content: 30 %

#### **Possible Industrial Applications**

The heat-sensitive adhesive and heat-sensitive adhesive sheet of the present invention have improved water resistance and moisture resistance, which were difficult to attain with prior-art water-dispersion-type adhesives, and also have excellent tackiness and adhesion strength; therefore, they can be used for a wide range of applications, including labels used for various containers, such as returnable glass jars, etc., that require the aforesaid characteristics.

1. A heat-sensitive adhesive that contains 10 to 200 parts by weight of a tackifier (B) and 50 to 500 parts by weight of a solid plasticizer (C) per 100 parts by weight of a thermoplastic resin (A) as well as a compound having epoxy groups (D) and a thermosetting agent (E).

2. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 1, wherein the compound having epoxy groups (D) is liquid at room temperature and is incorporated in a proportion of 1 to 50 parts by weight to 100 parts by weight of the thermoplastic resin (A).

3. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 1, wherein the compound having epoxy groups (D) is solid at room temperature and is incorporated in a proportion of 20 to 200 parts by weight to 100 parts by weight of the thermoplastic resin (A).

4. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 2, wherein the compound having epoxy groups (D) is a minimum of one kind of compound selected from glycidyl ethers.

5. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 3, wherein the compound having epoxy groups (D) is a minimum of one kind of resin selected from a group consisting of bisphenol epoxy resins and cresol novolac epoxy resins.

6. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 1, wherein the thermosetting agent (E) is an amine.

7. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 4, wherein the thermosetting agent (E) is an amine.

8. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 5, wherein the thermosetting agent (E) is an amine.

9. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 1, wherein the thermoplastic resin (A) is a minimum of one resin selected from a group consisting of (1) copolymers P<sup>1</sup> that have, at a minimum, a carboxyl-group-containing monomer unit, styrene monomer unit, and (meth)acrylic acid ester monomer unit and of (2) mixtures of said copolymers P<sup>1</sup> and homopolymers P<sup>2</sup> of monomers that do not contain carboxyl groups. /13

10. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 9, wherein the carboxyl-group-containing monomer is a minimum of one kind of monomer selected from a group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, and  $\beta$ -carboxyethyl (meth)acrylate.

11. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 4, wherein the thermoplastic resin (A) is a minimum of one resin selected from a group consisting of (1) copolymers P<sup>1</sup> that have, at a minimum, a carboxyl-group-containing monomer unit, styrene monomer unit, and (meth)acrylic acid ester monomer unit and of (2) mixtures of said copolymers P<sup>1</sup> and homopolymers P<sup>2</sup> of monomers that do not contain carboxyl groups.

12. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 5, wherein the thermoplastic resin (A) is a minimum of one resin selected from a group consisting of (1) copolymers P<sup>1</sup> that have, at a minimum, a carboxyl-group-containing monomer unit, styrene monomer unit, and (meth)acrylic acid ester monomer unit and of (2) mixtures of said copolymers P<sup>1</sup> and homopolymers P<sup>2</sup> of monomers that do not contain



carboxyl groups.

13. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 9, wherein copolymers P<sup>1</sup> and homopolymers P<sup>2</sup> are polymers obtained by emulsion-polymerizing constituent monomers in the presence of a surfactant having an ethylenic unsaturated bond.

14. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 13, wherein the acid value of the thermoplastic resin (A) as a whole is 5 mgKOH/g to 150 mgKOH/g.

15. The heat-sensitive adhesive stated in Claim 14, wherein the glass transition temperature of the thermoplastic resin (A) as a whole is -5° C to 50° C.

16. A heat-sensitive adhesive sheet prepared by applying the heat-sensitive adhesive of Claim 1 onto a substrate.

17. A heat-sensitive adhesive sheet prepared by applying the /14 heat-sensitive adhesive of Claim 11 onto a substrate.

18. A heat-sensitive adhesive sheet prepared by applying the heat-sensitive adhesive of Claim 12 onto a substrate.



<p>(51) 国際特許分類 C09J 201/00, 163/00, 7/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/30132</p> <p>(43) 国際公開日 1997年8月21日(21.08.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00341</p> <p>(22) 国際出願日 1996年2月16日(16.02.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 白石欣也(SHIRAIISHI, Kinya)(JP/JP) 佐藤馨一(SATO, Keiichi)(JP/JP) 亀山 真(KAMEYAMA, Makoto)(JP/JP) 飯田博之(IIDA, Hiroyuki)(JP/JP) 菊池 明(KIKUCHI, Akira)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo, (JP) 山本雅子(YAMAMOTO, Masako)(JP/JP) 〒350-11 埼玉県川越市伊勢原町一丁目8番15号 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.) 〒160 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: HEAT-SENSITIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AND HEAT-SENSITIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET</p> <p>(54)発明の名称 感熱性粘着剤および感熱性粘着シート</p> <p>(57) Abstract A heat-sensitive pressure-sensitive adhesive and a heat-sensitive pressure-sensitive adhesive tape which are excellent in pressure-sensitive adhesiveness and bond strength and resistances to water and moisture. This adhesive comprises (A) 100 pts. by wt. of a thermoplastic resin, (B) 10 to 200 pts. by wt. of a tackifier, (C) 50 to 500 pts. by wt. of a solid plasticizer, (D) an epoxy compound and (E) a thermohardening agent; and the adhesive sheet is produced by applying the adhesive on a support.</p> <p style="text-align: center;">PTO 2003-167 S.T.I.C. Translations Branch</p>		

(57) 要約

本発明は粘着力、接着力、耐水性および耐湿性に優れた感熱性粘着剤および感熱性粘着シートを提供する。感熱性粘着剤は（Ａ）熱可塑性樹脂１００重量部に對して、（Ｂ）粘着付与剤１０～２００重量部、（Ｃ）固体可塑剤５０～５００重量部、（Ｄ）エポキシ基を有する化合物および（Ｅ）熱硬化剤を含み、および感熱性粘着シートは該感熱性粘着剤を基材に塗工して得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	RD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア共和国
BB	バルバドス	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GN	ギニア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SS	スーダン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	SZ	ス威士ランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ共和国	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	コモロ	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	US	米国
CN	中国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル	VN	ベトナム
DE	ドイツ	LK	スリランカ	RO	ルーマニア	YU	ユーゴスラビア

## 明 細 書

## 感熱性粘着剤および感熱性粘着シート

## 技術分野

本発明は、常温において非粘着性であるが加熱により粘着性が発現し、しかも粘着性発現後、加熱源を取り去ってもしばらくの間、粘着性が持続する感熱性粘着剤および感熱性粘着シートに関する。

## 背景技術

従来の感熱性粘着剤は、公知のディレードタック型粘着剤に代表されるように水分散型として使用される場合が多い。例えば、「接着便覧」（第12版、昭和55年、高分子刊行会発行）に記載されているように、基本構成成分は熱可塑性樹脂、固体可塑剤および粘着付与剤であり、これらはエマルジョン、あるいは水分散体といった形態で使用される。

各々の成分は以下の役割を担う。即ち、熱可塑性樹脂は粘着力、接着力の源となり、固体可塑剤は、融点以上に加熱することにより溶融して樹脂を膨潤、あるいは軟化させ、粘着剤に粘着性を発現させる。更に粘着付与剤は、粘着力を増大させ実用特性向上に寄与する。

上述の感熱性粘着剤は一般に上質紙、コート紙、アート紙、蒸着紙等の紙あるいはPETフィルム等のプラスチック基材上に塗工され、得られる感熱性粘着シートは金属、ガラスあるいはプラスチック容器上にラベル等として貼り付け使用されている。

水分散型のディレードタック型粘着剤は、系内に有機溶剤を含まず、また剝離紙が無いため環境汚染、人体への影響、省資源等の点で優れているが、水系のため必然的に含まれる種々の活性剤等の悪影響が避けられない欠点があった。即ち溶剤系に比べ耐水性、耐湿性を始め、諸性能が劣るため、その用途が限られていた。

また近年、ガラス瓶を始め各種容器においてリサイクルが行われているが、特

にリターナブル（回収利用）用途のガラス瓶に使用されるラベルは、冷蔵保存時の耐水性、耐湿性、および回収後に行われる弱アルカリ洗浄時の剥離性等が必要である。従来の感熱性粘着剤を使用した場合、これらの条件を満たすことは困難であった。

#### 発明の開示

本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、その目的は耐水性、耐湿性、タック、および粘着力に優れ、弱アルカリで容易に剥離が可能な感熱性粘着剤および感熱性粘着シートを提供することにある。

本発明は、（Ａ）熱可塑性樹脂１００重量部に対して、（Ｂ）粘着付与剤１０～２００重量部、（Ｃ）固体可塑剤５０～５００重量部、（Ｄ）エポキシ基を有する化合物、および（Ｅ）熱硬化剤を含むことを特徴とする感熱性粘着剤、および該感熱性粘着剤を基材上に塗工してなる感熱性粘着シートを提供する。

#### 発明を実施するための最良の形態

（Ａ）熱可塑性樹脂の例としては、（メタ）アクリル酸エステル、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル、スチレンーブタジエン、エチレンー酢酸ビニル、酢酸ビニル、酢酸ビニルー（メタ）アクリル酸エステル、エチレンー塩化ビニル、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル、エチレンー（メタ）アクリル酸、ブタジエン、ウレタン、スチレンーイソプレン等の重合体が挙げられる。

また、これらの重合体を構成する単量体単位と、共重合性を有するその他の単量体単位を含む共重合体も使用できる。その他の単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、（メタ）アクリル酸β-カルボキシエチル等のカルボキシル基を有する単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアミド基を有する単量体、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル等ヒドロキシル基を持つ単量体、エポキシ基、アミノ基等を持つ単量体、更にアクリロニトリル、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、ジアルキルフタレート等が挙げられる。

本発明に用いられる（Ａ）熱可塑性樹脂は、（１）カルボキシル基を含有する

単量体単位、スチレン単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を少なくとも有する共重合体 $P^1$  及び（２）該共重合体 $P^1$  とカルボキシ基を含有しない単量体の単独重合体 $P^2$  との混合物からなる群より選ばれる少なくとも一つの樹脂であることが好ましい。

このカルボキシ基を含有する単量体はアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸及び（メタ）アクリル酸 $\beta$ -カルボキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体であることが好ましい。また、カルボキシ基を含有しない単量体としては、スチレン、酢酸ビニル等を挙げることができる。

このように共重合体 $P^1$  や、共重合体 $P^1$  と単独重合体 $P^2$  との混合物が、特に好適に用いられるが、カルボキシ基の導入により、ガラス面への密着性の向上、エポキシ基を有する化合物との架橋による３次元構造の形成が期待でき、粘着剤の粘着力、接着力、耐水性および耐湿性に大きく寄与する。更にアルカリ洗浄時には、ラベルの剝離性に寄与するためである。

また、カルボキシ基の有無以外にも単量体組成によって耐水性に影響を及ぼす場合がある。耐水性を重視する場合は、特にスチレンの使用が好ましい。

目的の耐水性およびアルカリ剝離性を得るためには、熱可塑性樹脂の酸価（カルボキシ基量）は樹脂全体で、 $5 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$  の範囲が好ましい。更に好ましくは酸価  $5 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$  の範囲である。酸価  $5 \text{ mg KOH/g}$  未満では、十分な耐水性および耐湿性が得られず、また  $150 \text{ mg KOH/g}$  を越えると、塗液および塗工シートの安定性に問題が生じ実用的でない。カルボキシ基を持つ単量体は、上述の範囲で１種または２種以上を併用することができる。なかでも特に、イタコン酸、アクリル酸 $\beta$ -カルボキシエチルを使用することが好ましい。なお樹脂の酸価は、日本工業規格に示される通常の滴定法による測定、他に電位差滴定法、あるいは計算により算出しても良い。

更に熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、樹脂全体で  $-5^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  であることが好ましい。より好ましくは、 $0^\circ\text{C}$  以上  $40^\circ\text{C}$  以下の範囲である。 $-5^\circ\text{C}$  未満ではブロッキングが発生し易くなり、一方  $50^\circ\text{C}$  を超えると造膜性が低下するため実用面で好ましくない。

熱可塑性樹脂として単独重合体を混合して使用する場合は、各々のガラス転移

温度から重量比に応じて算出した近似値、あるいは実際に混合物の熱分析を行って得た測定値が、上述の範囲にあることが好ましい。

前記のような、カルボキシル基を含有する単量体単位、スチレン単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を少なくとも有する共重合体 $P^1$ や、カルボキシル基を含有しない単量体の単独重合体 $P^2$ は構成単位の単量体を、エチレン性不飽和界面活性剤、即ち、分子内に二重結合を有する反応性界面活性剤の存在下で、乳化重合により得ることが好ましい。反応性界面活性剤は、重合時にミセル内に取り込まれ易く、また共存する単量体と共重合してポリマー鎖に組込まれ易い。その結果、未反応の活性剤による物性面への悪影響を避けることができ、耐水性、耐湿性に優れた樹脂を得ることができる。

反応性界面活性剤としては、例えば、花王株式会社製「ラテムルS-180」、三洋化成工業株式会社製「エレミノールJS-2」、日本乳化剤株式会社製「AntoxMS-60」、第一工業製薬株式会社製「アクアロンHS-10」、

「アクアロンRN-20」、旭電化工業株式会社製「アデカリアソープNE-10」、「アデカリアソープSE-10N」等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。乳化重合の際、上記の反応性界面活性剤を1種類または2種類以上を併用して使用することができる。また、これらの反応性界面活性剤の他に、耐水性、耐湿性に悪影響を及ぼさない範囲で、通常のアニオン性、カチオン性、またはノニオン性界面活性剤を併用することもできる。

反応性界面活性剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して0.05～10重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

(B) 粘着付与剤は、粘着剤の粘着性能を向上させる目的で、(A) 熱可塑性樹脂100重量部に対して10～200重量部の範囲で使用される。10重量部未満で使用すると粘着力および接着力が低下し、一方200重量部を超えて使用するとブロッキングが発生し易くなる。粘着付与剤の例としては、重合ロジン、水素添加ロジンおよびこれらのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル等のロジン誘導体、フェノール変性テルペン樹脂等のポリテルペン系樹脂、脂肪族炭化水素系樹脂(C5石油樹脂)、クロマンインデン樹脂等の芳香族炭化水素系樹脂(C9樹脂)およびこれらの水素添加物、その他アルキルフェノール

樹脂、アルキル化ポリスチレン樹脂等の従来公知のものが挙げられる。但し、ブロッキング性を考慮すると軟化温度が80℃以上のものが好ましい。

(C) 固体可塑剤は、(A) 熱可塑性樹脂100重量部に対して50～500重量部、好ましくは70～400重量部の範囲で使用される。50重量部未満で使用すると可塑化効果が低下して十分な粘着力、接着力が得られない。また500重量部を超えて使用するとチョーキング（固体可塑剤の粉ふき現象）が発生し易くなる。固体可塑剤の例としては、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジヒドロアビエチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸n-プロピル、安息香酸スクロース、二安息香酸エチレングリコール、三安息香酸トリメチロールエタン、三安息香酸グリセリド、四安息香酸ペンタエリスリトール、八酢酸スクロース、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジメチル、N-シクロヘキシル-p-トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリシクロヘキシル、リン酸トリフェニル等が挙げられる。これらの固体可塑剤は、1種類または2種類以上を併用して使用することができるが、汎用性の高いフタル酸ジシクロヘキシルを使用することが好ましい。

(D) エポキシ基を有する化合物は、粘着剤の粘着力、接着力、耐水性、耐湿性等諸性能を著しく向上させるために重要なものである。これは固体、液体（液状）によらず使用することができるが、常温（25℃）で液状の場合は、(A) 熱可塑性樹脂100重量部に対して、1～50重量部の範囲が好ましい。50重量部を超えて使用すると、塗液安定性が低下する等の問題が生じる。一方、常温で固体の場合は、20～200重量部の範囲が好ましい。20重量部未満では物性向上の効果が得られず、200重量部を超えて使用すると熱活性時の可塑化効果が得られにくくなり、作業性等が低下する。

エポキシ基を有する化合物として、常温で液体または液状のものは、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、スチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド類、フタル酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル類、N,N-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミン類、アク



リル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等が挙げられる。

常温で固体、あるいは分子量の大小により固体の形態を取るものとしては、トリグリシジルイソシアヌレート、ヒダントイン型エポキシ樹脂、ヒドロキノングリシジルーエーテル、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、グリシジルフタルイミド、ビフェニル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、（水素添加）ビスフェノールA型エポキシ樹脂、（水素添加）ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

これらのエポキシ化合物は、液状、固体に関わらず、上述の範囲で1種または2種以上を併用して使用することもできる。なかでも特に、グリセロールトリグリシジルーエーテル、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルーエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルーエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルーエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルーエーテル等のグリシジルーエーテル類、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

（E）熱硬化剤は、粘着剤の物性を向上させる目的で重要なものである。熱硬化剤としては従来公知のもの、例えば「架橋剤ハンドブック」（昭和56年、大成社発行）第606頁～655頁記載のもの、「新エポキシ樹脂」（昭和60年、昭晃堂）第164頁～263頁のものが使用できるが、本発明はこれらに限定されるものではない。このなかでも特にアミン類、中でも2-ジメチルアミノエタノール等の親水性を有するものが、作業性に優れているため好ましい。これらは固体、液状によらず使用できるが、その使用量は（A）熱可塑性樹脂100重量部に対して、1～50重量部が好ましい。

上述の熱硬化剤は、1種類または2種類以上を併用して使用することができるが、併せて熱硬化促進剤も使用することができる。その例として、亜鉛アセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート等のアセチルアセトン金属塩、エナミン、オクチル酸錫、第4級ホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン7およびその2-エチルヘキサン酸

塩およびフェノール塩、トリエタノールアミンボレート等が挙げられる。

本発明の感熱性粘着剤には、前述した(A)～(E)成分の他に、物性の向上、作業性、加工性等の向上の目的で、必要に応じて(F)その他の添加剤を使用することができる。

その他の添加剤としては、例えば、ブロッキングの防止あるいは接着力の制御等の目的で酸化チタン、アルミナ、アルミナゾル、カオリン、コロイダルシリカ、タルク、マイカ等の無機フィラーや、パラフィン、ワックス、油脂等の有機物が挙げられる。また種々の分散剤、消泡剤、増粘剤等も使用することができる。

本発明の感熱性粘着剤は、上述の(C)固体可塑剤、および必要に応じて(D)固体エポキシ樹脂、(F)その他の添加剤を、初めにボールミル、アトライター、サンドミル等の分散、混練手段を用いて水等とともに粉碎、分散した後に、(A)熱可塑性樹脂、(B)粘着付与剤、(D)エポキシ樹脂、および必要に応じて(F)その他の添加剤を加え混合、攪拌することによって得ることができる。得られた感熱粘着剤は、基材上にホットメルトコーター、バーコーター、アプリケーションター、ロールコーター、刷毛塗り等の通常の方法により塗工され、必要に応じて温風乾燥、遠赤外線乾燥等を行い、感熱性粘着シートとすることができる。

## 実施例

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらは本発明に何ら制限を与えるものではない。なお、実施例中の「部」は「重量部」を、[%]は「重量%」を表すものとする。

### [実施例1～10および比較例1～7]

表2に示した処方に従って、初めに(C)固体可塑剤、(F)マレイン酸系樹脂溶液および水をボールミル中に入れ、24時間粉碎・分散した。次に(A)熱可塑性樹脂、(B)粘着付与剤、(D)エポキシ化合物および(E)熱硬化剤を添加して、5分間ディスパーを用いて混合攪拌することにより粘着剤を調整した。なお、アクリル系樹脂エマルジョンについては、表1に示した組成に従い窒素雰囲気中70℃で通常の乳化重合を行い、各々固形分50%のエマルジョンを得た。

表中の「エマル１０」は花王株式会社製のラウリル硫酸ナトリウム、「HS-10」は第一工業製薬株式会社製の反応性界面活性剤である。

得られた粘着剤を片面アート紙の裏側に、乾燥後の塗布量が $15 \text{ g/m}^2$ となるように塗布し、 $45^\circ\text{C}$ で30秒間乾燥して粘着シートを得た。乾燥後、常温におけるシートの粘着性は確認されなかった。得られたシートについて、 $180^\circ$ 度ピール接着力、保持力、耐水性、アルカリ洗浄性およびブロッキング性の評価を以下の方法により行った。その結果を表2に示す。

表1

表1 熱可塑性樹脂（アクリル系樹脂エマルション）の単量体組成		組成比（重量部）							
単量体	樹脂No.	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
スチレン		50	50	50	—	50	50	—	50
メタクリル酸メチル		—	—	10	10	9	9	—	5
アクリル酸エチル		—	—	—	40	—	—	—	—
アクリル酸n-ブチル		30	30	—	40	—	—	—	—
アクリル酸2-エチルヘキシル		10	10	40	—	38	38	—	35
アクリロニトリル		5	5	—	5	—	—	—	—
酢酸ビニル		—	—	—	—	—	—	100	—
メタクリル酸		5	5	—	5	—	—	—	10
イタコン酸		—	—	—	—	3	—	—	—
アクリル酸β-カルボキシエチル		—	—	—	—	—	3	—	—
酸価 (mgKOH/g, 計算値)		33	33	0	33	26	12	0	65
ガラス転移温度 ( $^\circ\text{C}$ , 近似値)		22	22	21	-19	32	32	30	35
界面活性剤		17-10	HS-10	HS-10	HS-10	HS-10	HS-10	HS-10	HS-10

表 2

表 2 粘着剤の組成および物性評価結果

粘着剤の組成 (部)	番号	実施例										比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7
(A) 熱可塑性樹脂	SB系樹脂イソプレノン *1)												200					
	EVA系樹脂イソプレノン *2)													200				
	アクリル系樹脂イソプレノン (a) *3)	200																
	" (b) "		200	200	200							200						
	" (c) "														200			
	" (d) "					200	200											
	" (e) "																	
	" (f) "																	
	" (g) "										100							200
	" (h) "										100							200
(B) 粘着付与剤	ポリイソプレノン系イソプレノン	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
(C) 固体可塑性剤	アクリル酸ジメチルヘキシル	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
(D) 液体可塑性剤	アクリル酸ジメチルヘキシル	20	20								20				20			80
	アクリル酸ジメチルヘキシル				20													
(E) 熱硬化剤	ビスフェノールA型エポキシ樹脂					150		150										
	カルボナール型エポキシ樹脂			150			150					150	150	150		150		300
(F) その他の添加剤	2-ジイソプロピルイソブチル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				5	5	5	5
	安息香 (7ミナクト)			30		30				30			30	30		30		
	シヤンジン					10												
	水	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
物性評価結果	接着力	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	保持力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
結果	耐水性 (25℃)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	7日間洗浄性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	アクリル	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

## (接着力)

粘着シートを120℃で25秒間加熱し粘着性を発現させた後、速やかにステンレス板およびガラス板に貼り付け、JIS K-6848に準じて180度剥離により接着強度を測定した。測定結果は、以下の基準で判定した。

◎……1000g/25mm以上

○……700g/25mm以上1000g/25mm未満

△……400g/25mm以上700g/25mm未満

×……400g/25mm未満

## (保持力)

接着力の場合と同様に粘着性を発現させた後、粘着シートを速やかにステンレス板およびガラス板に貼り付け、JIS K-6848に準じてクリープ試験を行い以下の基準で評価した。

◎……5000秒以上

○……3000秒以上5000秒未満

△……1000秒以上3000秒未満

×……1000秒未満

## (耐水性)

接着力の場合と同様に粘着性を発現させた25×100mmの粘着シートを速やかにガラス板に貼り付け24時間放置後、25℃の恒温水槽中に浸した。48時間後、粘着シートの貼り付き状態を観察し、以下の基準で評価した。

◎……貼り付けた粘着シート面積の10%未満が剥離した。

○……粘着シート面積の10%以上30%未満が剥離した。

△……粘着シート面積の30%以上60%未満が剥離した。

×……粘着シート面積の60%以上が剥離した。

## (アルカリ洗浄性)

接着力の場合と同様に粘着性を発現させた25×100mmの粘着シートを速やかにガラス板に貼り付け24時間放置後、70℃3%水酸化ナトリウム水溶液中に浸して剥離時間を測定し、以下の基準で評価した。

◎……5分以内で剥離した。

○……… 5 分以上 1 0 分未満で剥離した。

△……… 1 0 分以上 2 0 分未満で剥離した。

×……… 2 0 分以上を要した。

(ブロッキング性)

粘着シートに  $500\text{ g/cm}^2$  となるよう荷重を掛け、 $55^\circ\text{C}$  の雰囲気下で 1 時間放置した場合の貼り付きの度合いを以下の基準で評価した。

5 …… 剥離抵抗なし

4 …… 剥離時に若干音がする

3 …… 剥離時に連続的な音がする

2 …… 剥離時に紙破れする

1 …… 剥離不可能

以下、表 2 の補足説明

\* 1) スチレン-ブタジエン共重合体、固形分 5 0 %

\* 2) エチレン-酢酸ビニル共重合体、固形分 5 0 %

\* 3) 表 1 参照、固形分各々 5 0 %

\* 4) 固形分 5 0 %

\* 5) 固形分 3 0 %

#### 産業上の利用可能性

本発明の感熱性粘着剤及び感熱性粘着シートは、従来の水分散型粘着剤では困難であった耐水性、および耐湿性を向上させ、さらに粘着力、接着力に優れているので、回収利用用途のガラス瓶等の各種容器に使用されるラベルなど、上記特性が要求される広い用途に利用される。

## 請求の範囲

1. (A) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、(B) 粘着付与剤 10～200 重量部、(C) 固体可塑剤 50～500 重量部、(D) エポキシ基を有する化合物、および (E) 熱硬化剤を含む感熱性粘着剤。
2. (D) エポキシ基を有する化合物が常温で液状であり、(A) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、1～50 重量部含まれる請求項 1 の感熱性粘着剤。
3. (D) エポキシ基を有する化合物が、常温で固体であり、(A) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、20～200 重量部含まれる請求項 1 の感熱性粘着剤。
4. (D) エポキシ基を有する化合物が、グリシジルエーテル類の少なくとも 1 種の化合物である請求項 2 の感熱性粘着剤。
5. (D) エポキシ基を有する化合物が、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂である請求項 3 の感熱性粘着剤。
6. (E) 熱硬化剤が、アミン類である請求項 1 の感熱性粘着剤。
7. (E) 熱硬化剤が、アミン類である請求項 4 の感熱性粘着剤。
8. (E) 熱硬化剤が、アミン類である請求項 5 の感熱性粘着剤。
9. (A) 熱可塑性樹脂が、(1) カルボキシル基を含有する単量体単位、スチレン単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を少なくとも有する共重合体 P<sup>1</sup> 及び(2) 該共重合体 P<sup>1</sup> とカルボキシル基を含有しない単量体の単独重合体 P<sup>2</sup> との混合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの樹脂である

請求項 1 の感熱性粘着剤。

10. カルボキシル基を含有する単量体がアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸及び（メタ）アクリル酸 $\beta$ -カルボキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体である請求項 9 の感熱性粘着剤。

11. (A) 熱可塑性樹脂が、(1) カルボキシル基を含有する単量体単位、スチレン単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を少なくとも有する共重合体 $P^1$  及び(2) 該共重合体 $P^1$  とカルボキシル基を含有しない単量体の単独重合体 $P^2$  との混合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂である請求項 4 の感熱性粘着剤。

12. (A) 熱可塑性樹脂が、(1) カルボキシル基を含有する単量体単位、スチレン単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を少なくとも有する共重合体 $P^1$  及び(2) 該共重合体 $P^1$  とカルボキシル基を含有しない単量体の単独重合体 $P^2$  との混合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂である請求項 5 の感熱性粘着剤。

13. 共重合体 $P^1$  及び単独重合体 $P^2$  が構成単位の単量体をエチレン性不飽和結合を有する界面活性剤の存在下で乳化重合して得られる重合体である請求項 9 の感熱性粘着剤。

14. (A) 熱可塑性樹脂の酸価が、樹脂全体で  $5 \text{ mg KOH/g} \sim 150 \text{ mg KOH/g}$  である請求項 13 の感熱性粘着剤。

15. (A) 熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、樹脂全体で  $-5^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  である請求項 14 の感熱性粘着剤。

16. 請求項 1 の感熱性粘着剤を基材上に塗工してなる感熱性粘着シート。



1 7. 請求項 1 1 の感熱性粘着剤を基材上に塗工してなる感熱性粘着シート。

1 8. 請求項 1 2 の感熱性粘着剤を基材上に塗工してなる感熱性粘着シート。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00341

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int. Cl <sup>6</sup> C09J201/00, C09J163/00, C09J7/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl <sup>6</sup> C09J7/00-201/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-212139, A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), August 2, 1994 (02. 08. 94), Claim (Family: none)	1, 2, 4 - 18
X	JP, 4-209686, A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), July 31, 1992 (31. 07. 92), Claim (Family: none)	1 - 18
A	JP, 61-53378, A (Sunstar Giken K.K.), March 17, 1986 (17. 03. 86), Claim (Family: none)	1 - 18
A	JP, 60-120776, A (Bayer AG.), June 28, 1985 (28. 06. 85), Claim & DE, 3342307, A & US, 4522965, A	1 - 18
A	JP, 62-64881, A (Komuro K.K.), March 23, 1987 (23. 03. 87), Claim (Family: none)	1 - 18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search March 1, 1996 (01. 03. 96)		Date of mailing of the international search report March 19, 1996 (19. 03. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer  Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>8</sup> C09J201/00, C09J163/00, C09J7/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>8</sup> C09J7/00-201/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-212139, A (日本カーバイド工業株式会社), 2. 8月. 1994 (02. 08. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4-18
X	JP, 4-209686, A (日本カーバイド工業株式会社), 31. 7月. 1992 (31. 07. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01. 03. 96	19.03.96	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中 島 庸 子	4 J 8 4 1 6
電話番号 03-3581-1101 内線		3459

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 61-53378, A (サンスター技研株式会社), 17. 3月. 1986 (17. 03. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP, 60-120776, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 28. 6月. 1985 (28. 06. 85), 特許請求の範囲 & DE, 3342307, A & US, 4522965, A	1-18
A	JP, 62-64881, A (株式会社 コムロ), 23. 3月. 1987 (23. 03. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18

XP-002118059

- 1/1 - (C) WPI / DERWENT  
AN - 1997-425017 q39!  
AP - WO1996JP00341 19960216  
PR - WO1996JP00341 19960216  
TI - Heat-sensitive adhesive used particularly for labelling glass and plastic bottles - comprises thermoplastic resin, tackifier, solid plasticiser, epoxy compound and thermal-hardening agent, and has improved pressure-sensitive adhesiveness  
IW - HEAT SENSITIVE ADHESIVE LABEL GLASS PLASTIC BOTTLE COMPRISE THERMOPLASTIC RESIN TACKIFIER SOLID PLASTICISED POLYEPOXIDE COMPOUND THERMAL HARDEN AGENT IMPROVE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE  
IN - IIDA H; KAMEYAMA M; KIKUCHI A; SATO K; SHIRAIISHI K; YAMAMOTO M  
PA - (TOXW ) TOYO INK MFG CO LTD  
PN - WO9730132 A1 19970821 DW199739 C09J201/00 Jpn 020pp  
ORD - 1997-06-21  
IC - C09J7/02 ; C09J163/00 ; C09J201/00  
FS - CPI  
DC - A14 A21 A81 G03  
DS - AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
DN - US  
CT - DE3342307; JP4209686; JP60120776; JP6153376; JP6212139; JP6264881; US4522965  
AB - WO9730132 A heat-sensitive adhesive comprises 100 pts.wt. thermoplastic resin (A), 10-200 pts.wt. tackifier (B), 50-500 pts.wt. solid plasticiser (C), epoxy compound (D) and thermal-hardening agent (D).  
- Preferably the epoxy compound (D) is a liquid at ambient temperature, and amount of which is 1-50, particularly 20-200, pts.wt., w.r.t. to 100 pts.wt. thermoplastic resin (A), which can be: 1 selected from compounds of the glycidyl ethers, or bisphenol-type epoxy resin and cresol novolak-type epoxy resin, preferably, the thermal-hardening agent (E) is amine.  
The thermoplastic resin (A) is a resin selected from 1 or (1) a polymer P1 formed from some of the carboxyl group-containing monomer, styrene monomer and (meth)acrylic ester monomer; and (2) a mixture of the copolymer P1 and a monopolymer that contains no

carboxyl groups in its monomer. The carboxyl group-containing monomer can be selected from at least one of (meth)acrylic acid, itaconic acid and (meth)acrylic acid beta -carboxyethyl ester.

- USE - The adhesive is used to produce heat-sensitive pressure-sensitive adhesive sheets/tapes (claimed) which are particularly useful for labelling glass and plastic containers such as bottles.
- ADVANTAGE - Adhesive sheets made with the adhesive have excellent pressure-sensitive adhesiveness, bond strength and resistance to water as well as moisture, compared to those obtained from the old water-dispersed adhesive.
- (Dwg.0/0)